

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-302289

(P 2 0 0 1 - 3 0 2 2 8 9 A)

(43) 公開日 平成13年10月31日 (2001.10.31)

(51) Int. Cl. ⁷

C03C 27/12

識別記号

F I

C03C 27/12

テ-マ-コード (参考)

D 4G061

L

審査請求 未請求 請求項の数25 O L (全20頁)

(21) 出願番号 特願2000-204095 (P 2000-204095)

(22) 出願日 平成12年7月5日 (2000.7.5)

(31) 優先権主張番号 特願平11-281573

(32) 優先日 平成11年10月1日 (1999.10.1)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平11-322791

(32) 優先日 平成11年11月12日 (1999.11.12)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願2000-39826 (P 2000-39826)

(32) 優先日 平成12年2月17日 (2000.2.17)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002174

積水化学工業株式会社

大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

(72) 発明者 小幡 真稔

滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水化学工業

株式会社内

(72) 発明者 青島 嘉男

滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水化学工業

株式会社内

(74) 代理人 100077012

弁理士 岩谷 龍

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 合わせガラス用中間膜および合わせガラス

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 遮熱性、電磁波透過性に優れ、ヘイズが良好で、ガラスと中間膜との接着力、耐貫通性、衝撃吸収性、耐候性等に優れる合わせガラス用中間膜及び該中間膜を用い作られた合わせガラスの提供。

【解決手段】 錫ドープ酸化インジウム及び／又はアンチモンドープ酸化錫の平均粒子径が0を超えて80nm以下の範囲で、粒径100nm以上の錫ドープ酸化インジウム又はアンチモンドープ酸化錫粒子が1μm² 当り1個以下になるよう分散された接着性樹脂からなる合わせガラス用中間膜及び少なくとも一対のガラス間に該合わせガラス用中間膜を介在させ一体化する合わせガラスであり、波長380～780nmの可視光透過率 (T_v) が65%以上、300～2500nmの日射透過率 (T_s) が前記可視光透過率 (T_v) の80%以下及びヘイズ (H) が1.0%以下又は10～2000MHzでの電磁波シールド性能 (ΔdB) が10dB以下である合わせガラス。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 平均粒径が0を超えて80 nm以下の範囲にある錫ドーブ酸化インジウムおよび／またはアンチモンドーブ酸化錫が分散されていることを特徴とする接着性樹脂からなる合わせガラス用中間膜。

【請求項2】 粒径100 nm以上の錫ドーブ酸化インジウムまたはアンチモンドーブ酸化錫粒子が $1 \mu\text{m}^2$ あたり1個以下であることを特徴とする請求項1に記載の合わせガラス用中間膜。

【請求項3】 厚さ2.5 mmのクリアガラス2枚の間に、得られる合わせガラス用中間膜を介在させ一体化させて測定した値が、波長380～780 nmでの可視光透過率(Tv)70%以上、300～2500 nmでの日射透過率(Ts)が前記可視光透過率(Tv)の80%以下、ヘイズ(H)1.0%以下であることを特徴とする請求項1または2に記載の合わせガラス用中間膜。

【請求項4】 接着性樹脂に、可塑剤が含有されている請求項1～3に記載の合わせガラス用中間膜。

【請求項5】 接着性樹脂100重量部に対し、可塑剤が30～60重量部、錫ドーブ酸化インジウムおよび／またはアンチモンドーブ酸化錫が0.1～3.0重量部含まれる請求項4に記載の合わせガラス用中間膜。

【請求項6】 接着性樹脂がポリビニルアセタール樹脂である請求項1～5に記載の合わせガラス用中間膜。

【請求項7】 錫ドーブ酸化インジウム粒子および／またはアンチモンドーブ酸化錫粒子と、以下の群から選ばれる1以上の分散剤とを含有することを特徴とする接着性樹脂からなる請求項1～6に記載の合わせガラス用中間膜。

(a) キレート剤

(b) 末端に1つ以上のカルボキシル基を有する化合物

(c) 変性シリコンオイル

【請求項8】 錫ドーブ酸化インジウム粒子および／またはアンチモンドーブ酸化錫粒子と、以下の群から選ばれる1以上の分散剤とを含有することを特徴とする接着性樹脂からなる合わせガラス用中間膜。

(a) キレート剤

(b) 末端に1つ以上のカルボキシル基を有する化合物

(c) 変性シリコンオイル

【請求項9】 キレート試薬がβジケトン類であることを特徴とする請求項7または8に記載の合わせガラス用中間膜。

【請求項10】 βジケトン類がアセチルアセトンであることを特徴とする請求項9に記載の合わせガラス用中間膜。

【請求項11】 末端に1つ以上のカルボキシル基を有する化合物が、以下の群から選ばれる1以上であることを特徴とする請求項7または8に記載の合わせガラス用中間膜。

(a) 炭素数2～18の脂肪族カルボン酸

(b) 炭素数2～18のヒドロキシカルボン酸

【請求項12】 炭素数2～18の脂肪族カルボン酸が2-エチル酪酸または2-エチルヘキサン酸であることを特徴とする請求項11に記載の合わせガラス用中間膜。

【請求項13】 接着性樹脂に、さらに接着力調整剤が含有されていることを特徴とする請求項1～12に記載の合わせガラス用中間膜。

【請求項14】 接着力調整剤がマグネシウムおよび／またはカリウムの炭素数2～10のカルボン酸塩である請求項13に記載の合わせガラス用中間膜。

【請求項15】 マグネシウムおよび／またはカリウムの炭素数2～10のカルボン酸塩の含有量が、得られる中間膜中におけるマグネシウムおよび／またはカリウムの含有量として10～150 ppmとなることを特徴とする請求項14に記載の合わせガラス用中間膜。

【請求項16】 有機溶媒中に錫ドーブ酸化インジウムおよび／またはアンチモンドーブ酸化錫を分散剤により分散させた分散液を、所望により可塑剤を含有させた接着性樹脂に添加して得られる請求項3～15に記載の合わせガラス用中間膜。

【請求項17】 有機溶媒が接着性樹脂に添加されている可塑剤と同種の可塑剤であることを特徴とする請求項16に記載の合わせガラス用中間膜。

【請求項18】 請求項16または17に記載の分散液と、接着性樹脂とを2軸同方向の押出機を用いて押出法にて製膜してなる請求項16または17に記載の合わせガラス用中間膜。

【請求項19】 可塑剤に錫ドーブ酸化インジウムおよび／またはアンチモンドーブ酸化錫を分散させた分散液を接着性樹脂に添加して得られる合わせガラス用中間膜において、該分散液中での錫ドーブ酸化インジウムおよび／またはアンチモンドーブ酸化錫の平均粒径が常温において10～80 nmであり、かつ、分散液を200℃に加熱後も10～80 nmであることを特徴とする合わせガラス用中間膜。

【請求項20】 少なくとも一対のガラス間に、請求項1～19に記載の合わせガラス用中間膜を介在させ、一体化させて成ることを特徴とする合わせガラス。

【請求項21】 波長380～780 nmでの可視光透過率(Tv)、300～2500 nmでの日射透過率(Ts)、ヘイズ(H)が下記条件を満たすことを特徴とする請求項20に記載の合わせガラス。

$Tv \geq 65\%$

$Ts \leq 0.8 \times Tv$

$H \leq 1.0\%$

【請求項22】 中間膜を挟み込む1対のガラスのうち、少なくとも片方が波長380～780 nmでの可視光透過率が75%以上であって、かつ900 nm～1300 nmの全波長域における透過率が65%以下である

ような熱線吸収ガラスである請求項20または21に記載の合わせガラス。

【請求項23】 熱線吸収ガラスがグリーンガラスである請求項22に記載の合わせガラス。

【請求項24】 10～2000MHzでの電磁波シールド性能 ΔdB が10dB以下であることを特徴とする請求項20～23に記載の合わせガラス。

【請求項25】 波長380～780nmでの可視光透過率(Tv)、300～2500nmでの日射透過率

(Ts)、ヘイズ(H)、10～2000MHzでの電磁波シールド性能(ΔdB)、パンメル(P)が下記条件を満たすことを特徴とする請求項20～24に記載の合わせガラス。

$Tv \geq 75\%$

$Ts \leq 0.8 \times Tv$

$H \leq 1.0\%$

$\Delta dB \leq 10dB$

$P = 3 \sim 7$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】本発明は、透明性、遮熱性、耐候性および電磁波透過性に優れ、かつガラスへの接着性に優れ、しかも吸湿による白化が起こらない合わせガラス用中間膜およびそれを用いた合わせガラスに関する。

【0002】

【従来の技術】従来より、合わせガラスは、自動車のフロントガラス用やサイドガラス用として、或いは、建築物の窓ガラス用等として広く使用されている。上記合わせガラスの代表例としては、少なくとも二枚の透明なガラス間に、可塑性により可塑性化された例えばポリビニルブチラール樹脂のような可塑性ポリビニルアセタール樹脂膜から成る合わせガラス用中間膜を介在させ、一体化させて製造されるものが挙げられる。

【0003】このような合わせガラスは、これに衝撃が加えられるとガラスは破損するものの、ガラス間に介在させた中間膜は容易に破損せず、又、ガラスは破損後においても中間膜に貼着したままであるため、その破片が飛散することが少なく、従って、自動車や建築物の内部にいる人がガラスの破片によって傷害を受けることを防止する機能を有する。

【0004】合わせガラスは、このような優れた機能を有しているが、一般的に遮熱性に劣るという問題点がある。光線のなかでも、780nm以上の波長を有する赤外線は、紫外線と比較すると、エネルギー量は約10%程度と小さいが、熱的作用が大きく、物質に吸収されると熱として放出され温度上昇をもたらすことから、熱線と呼ばれている。従って、自動車のフロントガラスやサイドガラスから入る赤外線(熱線)や建築物の窓ガラスから入る赤外線(熱線)を遮断することにより、即ち、

フロントガラスやサイドガラスあるいは窓ガラスの遮熱性を高めることにより、自動車内部や建築物内部の温度上昇を抑制することができる。このような遮熱性ガラスとして、例えば、熱線カットガラスが市販されている。

【0005】上記熱線カットガラスは、直射太陽光の遮断を目的として、金属蒸着、スパッタリング加工等によって、金属/金属酸化物の多層コーティングがガラス板表面に設けられたものである。しかしながら、この多層コーティングは、外部からの擦傷に弱く、耐薬品性も劣るので、例えば、可塑性ポリビニルブチラール樹脂等からなる中間膜を積層して合わせガラスとする必要があった。

【0006】しかしながら、上記可塑性ポリビニルブチラール樹脂等からなる中間膜が積層された熱線カットガラスは、(a)高価である、(b)多層コーティングが厚いので、透明性(可視光透過率)が低下する、(c)多層コーティングと中間膜との接着性が低下し、中間膜の剥離や白化が起こる、(d)電磁波の透過を阻害し、携帯電話、カーナビ、ガレージオープナー、現金自動収受等の通信機能に支障をきたす等の問題点があった。

【0007】このような問題点の解決策として、例えば、特公昭61-52093号公報、特開昭64-36442号公報等には、可塑性ポリビニルブチラール樹脂シートの中に、金属蒸着したポリエステルフィルムを積層した合わせガラスが提案されている。しかしながら、この合わせガラスは、可塑性ポリビニルブチラール樹脂シートとポリエステルフィルムとの間の接着性に問題があり、経時的に界面で剥離が起こるだけでなく、電磁波透過も不十分である等の問題点があった。

【0008】さらに、中間膜自身に断熱性能を付与する目的で、断熱性無機物質の微粒子を中間膜層に分散させた合わせガラスも提案されている(例えば、特開平8-259279号公報等)。赤外線をこれらの機能性微粒子にて遮断して、車輦や建築物の温度上昇を抑えることによって、断熱性を高めることが期待できる。

【0009】中間膜に金属および金属酸化物などの機能性微粒子を練り込む時、問題になるのが合わせガラスにしたときのヘイズ悪化である。このヘイズ悪化は膜中の金属および金属酸化物の粒径に大きく支配されており、粒径が大きいとヘイズも大きくなってしまふ。機能性微粒子を練り込むときにも同様の問題が生じるため、これまでも一次粒子の粒径を規定した技術が紹介されている(特許第2715859号)。

【0010】しかし、中間膜においては、一次粒子の粒径や分散液中の粒径をどれだけ制御しても、製膜時に熱をかけ接着性樹脂と混練するため、粒子間で再凝集が起こり、粒径が大きくなってしまい、一次粒子の粒径や分散液中の粒径よりも大きくなってしまふ。つまり中間膜においては、一次粒子や溶液中の粒径を規定するだけでなく、膜中での機能性微粒子の粒径を規定することも望

ましい。

【0011】また、自動車用合わせガラスに代表される合わせガラスでは耐貫通性も要求されるために、ヘイズだけでなくても合わせガラスとしては不十分であり、ガラスとの接着力を適当に調節することが必要とされる。金属および金属酸化物等の微粒子を中間膜中に均一に分散させるには、分散剤が必要となってくるが、この分散剤が接着力に影響を与えるために、必要な接着力が得られないことがある。すなわち、微粒子を可塑剤に分散させる際に用いられる分散剤が、ガラスと中間膜との間の接着力に影響を及ぼし、剥離の発生や耐貫通性能が低下したり、さらに、分散剤のブリードにより、経時で接着力が変化する等の問題点があった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記従来の問題点に鑑み、優れた遮熱性や電磁波透過性を発現し、透明性、特にヘイズが良好であり、かつ、ガラスと中間膜との適正な接着力、耐貫通性、衝撃吸収性、耐候性等の合わせガラスとして必要な基本性能にも優れる合わせガラスを得るに適する合わせガラス用中間膜、および、その中間膜を用いた合わせガラスを提供することにある。

【0013】本発明の他の目的は、安価で、接着力の調整が可能な合わせガラス用中間膜およびそれを用いた合わせガラスを提供することを目的とする。

【0014】すなわち、本発明は、(1) 平均粒径が0を超えて80 nm以下の範囲にある錫ドープ酸化インジウムおよび/またはアンチモンドープ酸化錫が分散されていることを特徴とする接着性樹脂からなる合わせガラス用中間膜、(2) 粒径100 nm以上の錫ドープ酸化インジウムまたはアンチモンドープ酸化錫粒子が1 μm^2 あたり1個以下であることを特徴とする前記(1)に記載の合わせガラス用中間膜、(3) 厚さ2.5 mmのクリアガラス2枚の間に、得られる合わせガラス用中間膜を介在させ一体化させて測定した値が、波長380～780 nmでの可視光透過率(Tv) 70%以上、300～2500 nmでの日射透過率(Ts) が前記可視光透過率(Tv) の80%以下、ヘイズ(H) 1.0%以下であることを特徴とする前記(1)または(2)に記載の合わせガラス用中間膜、(4) 接着性樹脂に、可塑剤が含有されている前記(1)～(3)に記載の合わせガラス用中間膜、(5) 接着性樹脂100重量部に対し、可塑剤が30～60重量部、錫ドープ酸化インジウムおよび/またはアンチモンドープ酸化錫が0.1～3.0重量部含まれる前記(4)に記載の合わせガラス用中間膜、(6) 接着性樹脂がポリビニルアセタール樹脂である前記(1)～(5)に記載の合わせガラス用中間膜、(7) さらに、以下の群から選ばれる1以上の分散剤を含有することを特徴とする前記(1)～(6)に記載の合わせガラス用中間膜、

(a) キレート剤

(b) 末端に1つ以上のカルボキシル基を有する化合物

(c) 変性シリコンオイル

(8) 錫ドープ酸化インジウム粒子および/またはアンチモンドープ酸化錫粒子と、以下の群から選ばれる1以上の分散剤とを含有することを特徴とする接着性樹脂からなる合わせガラス用中間膜、

(a) キレート剤

(b) 末端に1つ以上のカルボキシル基を有する化合物

(c) 変性シリコンオイル

(9) キレート試薬が β ジケトン類であることを特徴とする前記(7)または(8)に記載の合わせガラス用中間膜、(10) β ジケトン類がアセチルアセトンであることを特徴とする前記(9)に記載の合わせガラス用中間膜、(11) 末端に1つ以上のカルボキシル基を有する化合物が、以下の群から選ばれる1以上であることを特徴とする前記(7)または(8)に記載の合わせガラス用中間膜、

(a) 炭素数2～18の脂肪族カルボン酸

(b) 炭素数2～18のヒドロキシカルボン酸

(12) 炭素数2～18の脂肪族カルボン酸が2-エチル酪酸または2-エチルヘキサン酸であることを特徴とする前記(11)に記載の合わせガラス用中間膜、(13) 接着性樹脂に、さらに接着力調整剤が含有されていることを特徴とする前記(1)～(12)に記載の合わせガラス用中間膜、(14) 接着力調整剤がマグネシウムおよび/またはカリウムの炭素数2～10のカルボン酸塩である前記(13)に記載の合わせガラス用中間膜、(15) マグネシウムおよび/またはカリウムの炭素数2～10のカルボン酸塩の含有量が、得られる中間膜におけるマグネシウムおよび/またはカリウムの含有量として10～150 ppmとなることを特徴とする前記(14)に記載の合わせガラス用中間膜、(16) 有機溶媒中に錫ドープ酸化インジウムおよび/またはアンチモンドープ酸化錫を分散剤により分散させた分散液を、所望により可塑剤を含有させた接着性樹脂に添加して得られる前記(3)～(15)に記載の合わせガラス用中間膜、(17) 有機溶媒が接着性樹脂に添加されている可塑剤と同種の可塑剤であることを特徴とする前記(16)に記載の合わせガラス用中間膜、(18) 前記(16)または(17)に記載の分散液と、接着性樹脂とを2軸同方向の押出機を用いて押出法にて製膜してなる前記(16)または(17)に記載の合わせガラス用中間膜、(19) 可塑剤に錫ドープ酸化インジウムおよび/またはアンチモンドープ酸化錫を分散させた分散液を接着性樹脂に添加して得られる合わせガラス用中間膜において、該分散液中での錫ドープ酸化インジウムおよび/またはアンチモンドープ酸化錫の平均粒径が常温において10～80 nmであり、かつ、分散液を200℃に加熱後も10～80 nmであることを特徴とする合わせ

せガラス用中間膜、(20) 少なくとも一対のガラス間に、前記(1)～(19)に記載の合わせガラス用中間膜を介在させ、一体化させて成ることを特徴とする合わせガラス、(21) 波長380～780 nmでの可視光透過率(T_v)、300～2500 nmでの日射透過率(T_s)、ヘイズ(H)が下記条件を満たすことを特徴とする前記(20)に記載の合わせガラス、

$$T_v \geq 65\%$$

$$T_s \leq 0.8 \times T_v$$

$$H \leq 1.0\%$$

(22) 中間膜を挟み込む1対のガラスのうち、少なくとも片方が波長380～780 nmでの可視光透過率が75%以上であって、かつ900 nm～1300 nmの全波長域における透過率が65%以下であるような熱線吸収ガラスである前記(20)または(21)に記載の合わせガラス、(23) 熱線吸収ガラスがグリーンガラスである前記(22)に記載の合わせガラス、(24) 10～2000 MHzでの電磁波シールド性能 ΔdB が10 dB以下であることを特徴とする前記(20)～

(23)に記載の合わせガラス、および、(25) 波長380～780 nmでの可視光透過率(T_v)、300～2500 nmでの日射透過率(T_s)、ヘイズ

(H)、10～2000 MHzでの電磁波シールド性能(ΔdB)、パンメル(P)が下記条件を満たすことを特徴とする前記(20)～(24)に記載の合わせガラス

$$T_v \geq 75\%$$

$$T_s \leq 0.8 \times T_v$$

$$H \leq 1.0\%$$

$$\Delta dB \leq 10 dB$$

$$P = 3 \sim 7$$

に関する。

【0015】また、本発明は、(1) 可塑性ポリビニルアセタール樹脂からなる合わせガラス用中間膜であって、前記可塑性ポリビニルアセタール樹脂中に、錫ドープ酸化インジウム粒子および末端に1つ以上のカルボキシル基を有する化合物が分散されてなることを特徴とする合わせガラス用中間膜、(2) 末端に1つ以上のカルボキシル基を有する化合物は、炭素数2～18のカルボン酸および炭素数2～18のヒドロキシカルボン酸からなる群より選択される1種以上の化合物であることを特徴とする前記(1)に記載の合わせガラス用中間膜、

(3) 可塑性ポリビニルアセタール樹脂からなる合わせガラス用中間膜であって、前記可塑性ポリビニルアセタール樹脂は、錫ドープ酸化インジウム粒子を可塑性剤中に分散させた分散液を添加してなり、前記分散液中での錫ドープ酸化インジウム粒子の粒径は、常温において10～80 nmであり、かつ、分散液を200℃に加熱後も10～80 nmであることを特徴とする合わせガラス用中間膜、および、(4) 少なくとも1対のガラス板間

に、前記(1)～(3)に記載の合わせガラス用中間膜を介在させ、一体化させてなることを特徴とする合わせガラス、に関する。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明に係る合わせガラス用中間膜(以下、単に中間膜という)を構成する接着性樹脂は、表面に粘着剤を塗布することなく、適当な温度および圧力の下でそれ自身ガラスと接着性を有する樹脂であればいずれでも良く、合わせガラス用中間膜の基材として用いられている公知の樹脂など特に限定されない。具体的には、例えば、ポリビニルアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂、エチレン-酢酸ビニル樹脂、アクリル酸もしくはメタクリル酸またはこれらの誘導体を構成単位とするアクリル系共重合樹脂、塩化ビニル-エチレン-メタクリル酸グリシジル共重合樹脂などが挙げられる。これら樹脂は、公知またはそれに準ずる方法で容易に製造できる。

【0017】本発明に用いられる接着性樹脂としては、ポリビニルアセタール樹脂が好ましい。ポリビニルアセタール樹脂の製造方法としては、特に限定されず、例えば、ポリビニルアルコールを温水に溶解し、得られた水溶液を例えば約0～95℃程度に保持しておいて、酸触媒およびアルデヒドを加え、攪拌しながらアセタール化反応を完結させ、その後、中和、水洗および乾燥を行ってポリビニルアセタール樹脂の粉末を得る方法が挙げられる。また、アセタール化反応において、攪拌しながらアセタール反応を進行させ、ついで反応温度を上げて熟成することにより、反応を完結させてもよい。

【0018】上記ポリビニルアセタール樹脂の合成方法において、ポリビニルアルコールとしては、平均重合度約500～5000程度のものが好ましく、中でも、平均重合度約800～3000程度のものが好ましく、平均重合度約1000～2500程度のものがより好ましい。ポリビニルアルコールの平均重合度が約500程度未満であると、樹脂膜の強度が弱くなり過ぎて、得られる合わせガラスの耐貫通性が低下することがあり、逆にポリビニルアルコールの平均重合度が約5000程度を超えると、樹脂膜の成形が難しくなることがあり、しかも樹脂膜の強度が強くなり過ぎて、得られる合わせガラスの衝撃吸収性が低下することがあり、また、貫通性が低下することもある。

【0019】また、上記で得られるポリビニルアセタール樹脂のビニルアセタール成分は約30モル%以下に設定するのが好ましく、そのためにポリビニルアルコールの鹸化度は約70モル%以上のものが好適に用いられる。ポリビニルアルコールの鹸化度が約70モル%未満であると、ポリビニルアセタール樹脂の透明性や耐熱性等が低下することがあり、又、反応性も低下することもある。尚、ポリビニルアルコールの平均重合度および鹸化度は、例えば、JIS K6726「ポリビニルアル

10

20

30

40

50

コール試験方法」に準拠して測定することができる。

【0020】本発明において、ポリビニルアセタール樹脂の合成に用いられるアルデヒドとしては、特に限定されるものではないが、例えば、炭素数が3~10程度、好ましくは4~8程度のアルデヒドが好適に用いられる。上記アルデヒドの炭素数が3未満であると、樹脂膜の成形性が不十分となることがあり、逆にアルデヒドの炭素数が10を超えると、アセタール化反応時の反応性が低下し、しかも反応中に樹脂のブロックが発生し易くなり、樹脂の合成に困難を伴うことがある。

【0021】このようなアルデヒドの具体例としては、例えば、プロピオンアルデヒド、n-ブチルアルデヒド、イソブチルアルデヒド、バレールアルデヒド、n-ヘキシルアルデヒド、2-エチルブチルアルデヒド、n-ヘプチルアルデヒド、n-オクチルアルデヒド、n-ノニルアルデヒド、n-デシルアルデヒド、ベンズアルデヒド、シナムアルデヒド等の脂肪族、芳香族、脂環族のアルデヒドが挙げられ、これらが好適に用いられる。これらのアルデヒドは、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0022】上記炭素数が3~10程度のアルデヒドのなかでも、炭素数が4~8程度の例えば、n-ブチルアルデヒド、n-ヘキシルアルデヒド、2-エチルブチルアルデヒド、n-オクチルアルデヒド等がより好適に用いられる。

【0023】上記炭素数が4~8程度のアルデヒドでポリビニルアルコールをアセタール化して得られるポリビニルアセタール樹脂のなかでも、炭素数が4のn-ブチルアルデヒドでポリビニルアルコールをアセタール化して得られるポリビニルブチラール樹脂が特に好ましい。上記ポリビニルブチラール樹脂を使用することにより、樹脂膜のガラスへの密着性が高くなるので、樹脂膜はガラスに対するより適正な接着力を有し、透明性や耐候性等に優れるものとなり、しかもポリビニルブチラール樹脂そのものは製造も容易である。

【0024】こうして得られるポリビニルブチラール樹脂は、ビニルブチラール成分とビニルアルコール成分とビニルアセテート成分とから構成されている。上記各成分量は、例えば、JIS K-6728「ポリビニルブチラール試験方法」や赤外吸収スペクトル(IR)に準拠して測定することができる。尚、ポリビニルブチラール樹脂以外のポリビニルアセタール樹脂の場合は、ビニルアルコール成分量とビニルアセテート成分量とを測定し、残りのビニルアセタール成分量は100から上記両成分量を差し引くことにより算出することができる。

【0025】上記ポリビニルブチラール樹脂の平均ブチラール化度は、特に限定されるものではないが、約60~75モル%程度が好ましく、中でも約62~72モル%程度であることが好ましい。ポリビニルブチラール樹脂の平均ブチラール化度が約60モル%未満であると、

後述する可塑剤との相溶性が低下して、耐貫通性の確保に必要な量の可塑剤の混合が難しくなることがあり、逆にポリビニルブチラール樹脂の平均ブチラール化度が約75モル%を超えると、耐貫通性の確保に必要な力学的物性が確保できないことがある。

【0026】本発明に係る中間膜においては、遮熱性を付与するものとして上記接着性樹脂に、錫ドーブ酸化インジウムおよび/またはアンチモンドーブ酸化錫が含まれることが必要である。すなわち、錫ドーブ酸化インジウムおよび/またはアンチモンドーブ酸化錫は優れた赤外線(熱線)カット機能を有するので、接着性樹脂膜中に該物質を添加分散させれば、得られる中間膜および合わせガラスは優れた遮熱性を発現し得るものとなる。

【0027】上記錫ドーブ酸化インジウムおよび/またはアンチモンドーブ酸化錫の添加量は、上述した接着性樹脂100重量部に対して、約0.1~3.0重量部程度が好ましく、中でも約0.13~3.0重量部程度が好ましい。添加量が約0.1重量部未満では、赤外線遮蔽の効果が十分に発揮されないので、得られる中間膜や合わせガラスの遮熱性が十分に向上しないことがあり、逆に、約3.0重量部を超えると得られる中間膜や合わせガラスの可視光線の透過性が低下することがある。

【0028】該錫ドーブ酸化インジウムまたはアンチモンドーブ酸化錫は、平均粒子径は0を超えて約200nm程度以下であり、好ましくは0を超えて約80nm程度以下である。さらに好ましくは、平均粒子径が約10~80nm程度である。なかでも、粒子径が約10~80nmの範囲にある場合がより好ましい。換言すれば、上記錫ドーブ酸化インジウムまたはアンチモンドーブ酸化錫は最小粒子径が約10nm以上であり、最大粒子径が約80nm以下であることが好ましい。

【0029】該錫ドーブ酸化インジウムまたはアンチモンドーブ酸化錫の平均粒子径が約200nm程度を超えると、粒子による可視光線の散乱が顕著になり、得られる中間膜の透明性が損なわれることがある。その結果、合わせガラスとした時にヘイズ(曇価)が悪化して、例えば自動車のフロントガラスで要求されるような高度な透明性を満足することができなくなる。なお、該錫ドーブ酸化インジウムまたはアンチモンドーブ酸化錫の粒子径は、光散乱測定装置(商品名「DLS-6000A」、大塚電子株式会社製)を使用し、Arレーザーを光源として、動的散光法により測定する。

【0030】本発明においては、上記平均粒子径が0を超えて約200nm程度以下である該錫ドーブ酸化インジウムおよび/またはアンチモンドーブ酸化錫が、中間膜中で均一に微分散されていることが好ましい。微分散させることにより、合わせガラスにしたときに、低ヘイズで透明性に優れ、遮熱性は中間膜全体に渡って高いものとなり、さらに、ガラスと中間膜の接着力を調節可能であることにより耐貫通性も優れたものになる。

【0031】好ましい態様としては、粒子径が100 μm 以上の錫ドーブ酸化インジウムおよび／またはアンチモンドーブ酸化錫が、中間膜1 μm^2 当り1個以下である中間膜が挙げられる。すなわち、透過型電子顕微鏡で中間膜を撮影、観察した場合、粒子径が100 μm 以上の上記粒子が観察されないか、または観察された場合は1 μm^2 の枠の中心に該粒子径100 μm 以上の粒子を置くと、かかる1 μm^2 の枠内に粒子径100 μm 以上の粒子が他に観察されない状態をいう。なお、透過型電子顕微鏡による観察は、日立製作所株式会社製H-7100FA型透過型電子顕微鏡を用いて、加速電圧100 kVで撮影したものについて行う。

【0032】また、本発明に係る中間膜の好ましい態様としては、分散液中での錫ドーブ酸化インジウム粒子および／またはアンチモンドーブ酸化錫粒子の平均粒子径が、常温において10～80 nmであり、かつ、分散液を200℃に加熱後も10～80 nmである合わせガラス用中間膜である。かかる分散液を用いて合わせガラス用中間膜を成形すると、得られる合わせガラス用中間膜は、膜中に錫ドーブ酸化インジウム粒子および／またはアンチモンドーブ酸化錫粒子が微分散された、低ヘイズで透明性に優れたものとなる。なお、分散液とは後で詳細に述べるが、有機溶媒または可塑剤等に好ましくは分散剤を用いて、錫ドーブ酸化インジウム粒子および／またはアンチモンドーブ酸化錫粒子を分散させた懸濁液または溶液をいう。

【0033】本発明においては、上述のように、透明性、遮光性、ガラスとの接着性などに優れた中間膜を製造するために、該錫ドーブ酸化インジウム粒子および／またはアンチモンドーブ酸化錫粒子が、中間膜中で均一に微分散されていることが好ましく、そのために、分散剤を用いるのが本発明における好適な態様である。本発明における分散剤としては、例えば(a)キレート剤、(b)末端に1つ以上のカルボキシル基を有する化合物、(c)変性シリコンオイル等が特に好ましい。

【0034】本発明において、分散剤として用いられるキレート剤は、錫ドーブ酸化インジウムおよび／またはアンチモンドーブ酸化錫に配位することで、錫ドーブ酸化インジウムおよび／またはアンチモンドーブ酸化錫粒子の凝集を防ぐため、ヘイズが良化すると考えられている。該キレート剤は特に限定されるものではなく、EDTA類や β ジケトン類等の公知のキレート剤を用いることができるが、可塑剤または接着性樹脂との相溶性のよいものが好ましい。その意味では、キレート剤の中でも β ジケトン類が好ましく、その中でもアセチルアセトンが好適に用いられる。アセチルアセトン以外にも、トリフルオロアセチルアセトン、ベンゾイルトリフルオロアセトンまたはジピバロイルメタン等を用いてもよい。

【0035】該キレート剤は、接着性樹脂100重量部に対して約0.001～2重量部程度添加することが好

ましい。より好ましくは、約0.01～1重量部程度である。添加量が約2重量部程度を超えると、製膜時に発泡したり、合わせガラス作成時に発泡を生じるおそれがある。一方、約0.001重量部以下であると効果が期待できない。

【0036】本発明において、分散剤として用いられる1つ以上のカルボキシル基を有する化合物は、高い分散能を有するので、錫ドーブ酸化インジウム粒子および／またはアンチモンドーブ酸化錫粒子を樹脂中に均一に分散することができる。また、上記末端に1つ以上のカルボキシル基を有する化合物を用いることにより、錫ドーブ酸化インジウム粒子および／またはアンチモンドーブ酸化錫粒子の分散性は高温においても安定となり、中間膜を成形時に加熱しても、錫ドーブ酸化インジウム粒子および／またはアンチモンドーブ酸化錫粒子の凝集または沈降が発生せず、良好な分散状態が保たれる。そのため、得られる合わせガラス用中間膜は、低ヘイズで、透明性に優れたものとなる。

【0037】上記末端に1つ以上のカルボキシル基を有する化合物としては、例えば、炭素数2～18のカルボン酸、または炭素数2～18のヒドロキシカルボン酸等が挙げられる。カルボン酸としては、脂肪族カルボン酸、脂肪族ジカルボン酸、芳香族カルボン酸、芳香族ジカルボン酸等が挙げられる。具体的には、安息香酸、フタル酸、サリチル酸、リシノール酸、ステアリン酸、2-エチルヘキサン酸、2-エチル酪酸、ヒマシ油脂肪酸または水添リシノール等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、2種以上併用されてもよい。中でも、炭素数2～18の脂肪族カルボン酸が好ましく、炭素数2～10の脂肪族カルボン酸がより好ましい。具体的には、例えば、酢酸、プロピオン酸、n-酪酸、2-エチル酪酸、n-ヘキサン酸、2-エチルヘキサン酸またはn-オクタン酸等が挙げられる。

【0038】上記末端に1つ以上のカルボキシル基を有する化合物の含有量としては特に限定されないが、接着性樹脂100重量部に対して約0.001～2重量部程度添加することが好ましい。より好ましくは、約0.01～1重量部程度である。添加量が約2重量部程度を超えると、膜の黄変のおそれがあり、またガラスと膜との接着力を損なうおそれがある。一方、約0.001重量部以下であると効果が期待できない。

【0039】また、上記分散剤としての末端に1つ以上のカルボキシル基を有する化合物の含有量としては、錫ドーブ酸化インジウム粒子および／またはアンチモンドーブ酸化錫粒子100重量部に対して、約0.1～300重量部程度であることが好ましい。含有量が約0.1重量部程度未満であると、錫ドーブ酸化インジウム粒子および／またはアンチモンドーブ酸化錫粒子が可塑剤中に良好に分散されないことがある。約300重量部程度を超えると、膜が黄変したり、得られる合わせガラス用

中間膜とガラスとの接着力が低くなりすぎる、または、高くなりすぎるという問題が生じることがある。より好ましくは、約 0.5～150 重量部程度である。

【0040】また、上記末端に 1 つ以上のカルボキシル基を末端にもつ化合物は、分散時に使用するだけでなく、その他の分散剤で分散した後に添加してもよく、いずれの場合でも高温での分散安定性を付与することができる。また、中間膜の成形時に添加しても、錫ドーブ酸化インジウム粒子および／またはアンチモンドーブ酸化錫粒子が良好に微分散された合わせガラス用中間膜を得ることができる。

【0041】本発明において分散剤として用いられる変性シリコーンオイルは、一般には、ポリシロキサンに変性すべき化合物を反応させて得られる粘調な液体で、特に限定されず自体公知のものをを用いてよい。具体的には、例えば、カルボキシル変性シリコーンオイル、エーテル変性シリコーンオイル、エポキシ変性シリコーンオイル、エステル変性シリコーンオイルまたはアミン変性シリコーンオイル等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、2 種以上併用されてもよい。変性シリコーンオイルとしては、中でもカルボキシル変性シリコーンオイルまたはアミン変性シリコーンオイルが好ましい。カルボキシル変性シリコーンオイルまたはアミン変性シリコーンオイルとしては特に限定されず、例えば、ポリシロキサンとカルボキシル基またはアミン基を有する化合物とを反応させて得られる、一般的に淡黄色透明で粘調な液体が挙げられ、これらの 1 種もしくは 2 種以上が好適に用いられる。さらに、これらは、可塑剤等との相溶性を良くするため、その変性率が適宜調整されたものが好ましい。

【0042】また、上記変性シリコーンオイルの添加量としては、特に限定されず、上記錫ドーブ酸化インジウムおよび／またはアンチモンドーブ酸化錫 100 重量部に対して約 0.5 重量部以上が好ましく、上記接着性樹脂 100 重量部に対して約 0.5 重量部以下であることが好ましい。錫ドーブ酸化インジウムおよび／またはアンチモンドーブ酸化錫 100 重量部に対するカルボキシル変性シリコーンオイルまたはアミン変性シリコーンオイルの添加量が約 0.5 重量部未満では、十分な分散効果が得られないことがあり、逆に、接着性樹脂 100 重量部に対するカルボキシル変性シリコーンオイルまたはアミン変性シリコーンオイルの添加量が約 0.5 重量部を超えると、得られる中間膜とガラスとの接着力が経時で変化することがある。

【0043】本発明における分散剤としては、上記

(a) キレート剤、(b) 末端に 1 つ以上のカルボキシル基を有する化合物、または (c) 変性シリコーンオイルと、その他の分散剤とを併用することもできる。上記その他の分散剤としては、例えば、リン酸エステル塩もしくはポリリン酸エステル塩などのリン酸系エステル化

合物、有機スルホン酸塩などの硫酸系エステル化合物、ポリカルボン酸塩、ポリオールエステル等の多価アルコール型界面活性剤等の一般的に無機微粒子の分散剤として用いられている分散剤が挙げられる。

【0044】本発明においては、接着性樹脂を可塑剤により可塑化するのが好ましい態様の一つである。本発明で用いる可塑剤としては、中間膜用の可塑剤として一般的に用いられている自体公知の可塑剤で良く、特に限定されるものではないが、例えば、一塩基酸エステル、多塩基酸エステル等の有機系可塑剤や、有機リン酸系、有機亜リン酸系等のリン酸系可塑剤等が挙げられ、これらが好適に用いられる。これらの可塑剤は、単独で用いられても良いし、2 種類以上が併用されても良い。

【0045】一塩基酸エステルとしては、特に限定されるものではないが、例えば、トリエチレングリコールと酪酸、イソ酪酸、カプロン酸、2-エチル酪酸、ヘプタン酸、n-オクチル酸、2-エチルヘキシル酸またはペラルゴン酸 (n-ノニル酸)、デシル酸等の有機酸との反応によって得られるグリコール系エステルや、テトラエチレングリコールまたはトリプロピレングリコールと上記の如き有機酸との反応によって得られるグリコール系エステル等が挙げられ、これらが好適に用いられる。これらの一塩基酸エステルは、単独で用いられても良いし、2 種類以上が併用されても良い。

【0046】多塩基酸エステルとしては、特に限定されるものではないが、例えば、アジピン酸、セバチン酸もしくはアゼライン酸等の有機酸と炭素数 4～8 程度の直鎖状もしくは分枝状アルコールとの反応によって得られるエステル等が挙げられ、これらが好適に用いられる。これらの多塩基酸エステルは、単独で用いられても良いし、2 種類以上が併用されても良い。

【0047】有機リン酸系可塑剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、トリブトキシエチルホスフェート、イソデシルフェニルホスフェートまたはトリイソプロピルホスファイト等が挙げられ、これらが好適に用いられる。これらの有機リン酸系可塑剤は、単独で用いられても良いし、2 種類以上が併用されても良い。

【0048】上記各種可塑剤のなかでも、例えば、トリエチレングリコールジ 2-エチルヘキサノエート (3GO)、オリゴエチレングリコールジ 2-エチルヘキサノエート (NGO)、テトラエチレングリコールジ n-ヘプタノエート (4G7)、トリエチレングリコールジ 2-エチルブチレート (3GH)、トリエチレングリコールジ n-ヘプタノエート (3G7) 等が特に好適に用いられる。これらの可塑剤は、単独で用いられても良いし、2 種類以上が併用されても良い。

【0049】上記可塑剤は、自体公知の方法で容易に製造することができるが、例えば以下のように製造される。上記 3GO は、トリエチレングリコールとその約 2 倍当量以上の 2-エチルヘキシル酸を触媒下で反応させ

ることにより得られる。また、NGOはオリゴエチレングリコールとその約2倍当量以上の2-エチルヘキシル酸を触媒下で反応させることにより得られる。オリゴエチレングリコールは、エチレングリコール単位が3~9のものを約90重量%以上含有するものであり、例えば、三井東圧化学株式会社、三菱化学株式会社、日曹ケミカル株式会社等から市販されている。また、4G7はテトラエチレングリコールとその約2倍当量以上のn-ヘプタン酸を触媒下で反応させることにより得られる。さらに、3GHはトリエチレングリコールとその約2倍

【0050】前記接着性樹脂に対する上記可塑剤の添加量は、特に限定されるものではないが、接着性樹脂100重量部に対し、可塑剤約20~60重量部程度であることが好ましく、より好ましくは約30~50重量部程度である。

【0051】接着性樹脂100重量部に対する可塑剤の添加量が約20重量部未満であると、得られる中間膜や合わせガラスの衝撃吸収性が不十分となることがあり、逆に接着性樹脂100重量部に対する可塑剤の添加量が約60重量部を超えると、可塑剤がブリードアウトして、得られる中間膜や合わせガラスの光学歪みが大きくなったり、透明性やガラスと中間膜との接着力等が損なわれたりことがある。

【0052】また、本発明の合わせガラス用中間膜には、所望により、接着力調整剤が含有されていてもよい。上記接着力調整剤としては、例えば、有機酸または無機酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩等が好適に用いられる。上記アルカリ金属塩およびアルカリ土類金属塩としては特に限定されず、例えば、カリウム、ナトリウムまたはマグネシウム等の塩が挙げられる。上記有機酸としては特に限定されず、例えば、オクチル酸、ヘキシル酸、酪酸、酢酸または蟻酸等のカルボン酸等が挙げられる。上記無機酸としては特に限定されず、例えば、塩酸または硝酸等が挙げられる。これらの接着力調整剤は単独で用いられてもよく、2種以上併用されてもよい。

【0053】上記有機酸または無機酸のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩のなかでも、炭素数2~16程度の有機酸のアルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩が好ましい。より好ましくは、炭素数2~16のカルボン酸のマグネシウム塩またはカリウム塩である。上記炭素数2~16のカルボン酸のマグネシウム塩またはカリウム塩としては特に限定されず、例えば、酢酸マグネシウム、酢酸カリウム、プロピオン酸マグネシウム、プロピオン酸カリウム、2-エチルブタン酸マグネシウム、2-エチルブタン酸カリウム、2-エチルヘキサン酸マグネシウムまたは2-エチルヘキサン酸カリウム等

以上併用されてもよい。

【0054】接着力調整剤として、炭素数2~10程度のカルボン酸のマグネシウム塩およびカリウム塩も好ましい。上記炭素数2~10程度のカルボン酸のマグネシウム塩としては特に限定されず、例えば、酢酸マグネシウム、プロパン酸マグネシウム、ブタン酸マグネシウム、ペンタン酸マグネシウム、ヘキサン酸マグネシウム、2-エチル酪酸マグネシウム、ヘプタン酸マグネシウム、オクタン酸マグネシウムまたは2-エチルヘキサン酸マグネシウム等が挙げられる。上記炭素数2~10のカルボン酸のカリウム塩としては特に限定されず、例えば、酢酸カリウム、プロパン酸カリウム、ブタン酸カリウム、ペンタン酸カリウム、ヘキサン酸カリウム、2-エチル酪酸カリウム、ヘプタン酸カリウム、オクタン酸カリウムまたは2-エチルヘキサン酸カリウム等が挙げられる。これらは単独で用いられてもよく、2種以上併用されてもよいが、2種以上併用されることが好ましい。上記の塩が2種以上併用されることにより、少量で接着力の調整が可能となる

【0055】上記接着力調整剤の含有量は、接着性樹脂100重量部に対して約0.001~0.5重量部程度が好ましい。約0.001重量部未満では、高湿度雰囲気下で合わせガラス用中間膜の周辺部の接着力低下が起こることがある。約0.5重量部を超えると、得られる合わせガラス用中間膜の接着力が低くなりすぎるうえに、膜の透明性が失われることがある。また、得られる中間膜の耐湿性が低下することもある。より好ましくは接着性樹脂100重量部に対して約0.01~0.2重量部程度であり、かつ中間膜中においてマグネシウムまたは/およびカリウムの含有量として約10~150ppm程度である。マグネシウムまたは/およびカリウムの含有量として約10ppm未満では、高湿度雰囲気下で合わせガラス用中間膜の周辺部の接着力低下が起こることがある。また、約150ppmを超えると、得られる合わせガラス用中間膜の接着力が低くなりすぎるうえに、膜の透明性が失われることがある。また、得られる中間膜の耐湿性が低下することもある。

【0056】また、接着力調整剤として、特公昭55-29950号公報に開示されている変性シリコンオイルを併用してもよい。ただし、分散剤として変性シリコンオイルを用いた場合は、さらに接着力調整剤として変性シリコンオイルを加える必要はなく、他の分散剤を用いた場合に、変性シリコンオイルを接着力調整剤として併用してもよい。上記変性シリコンオイルとは、一般には、ポリシロキサンに変性すべき化合物を反応させて得られる、粘調な液体である。上記変性シリコンオイルとしては特に限定されず、例えば、カルボキシル変性シリコンオイル、エーテル変性シリコンオイル、エポキシ変性シリコンオイル、エステル変性シリコンオイル、アミン変性シリコンオイル等が挙げられる。これら

は単独で用いられてもよく、2種以上併用されてもよい。

【0057】上記変性シリコンオイルの含有量は、接着性樹脂100重量部に対して約0.005~0.5重量部程度であることが好ましい。約0.5重量部程度を超えると、得られる合わせガラス用中間膜とガラスとの接着力が低くなりすぎて、剥離、発泡等が起こる。より好ましくは、約0.02~0.2重量部程度である。

【0058】本発明に係る中間膜の製造方法は、特に限定されず、自体公知の方法を用いて行うことができる。例えば、接着性樹脂に、所望により分散剤、可塑剤または接着調整剤を添加し、錫ドープ酸化インジウムおよび/またはアンチモンドープ酸化錫を分散させ、樹脂組成物を製造した後、該樹脂組成物を溶融混練し、製膜すればよい。製造方法としては、例えば、以下の方法等が挙げられる。

(A法) 接着性樹脂、錫ドープ酸化インジウムおよび/またはアンチモンドープ酸化錫、所望により分散剤、可塑剤または接着調整剤をそれぞれ個別に添加した樹脂組成物を溶融混練した後、製膜する方法。

(B法) 接着性樹脂と錫ドープ酸化インジウムおよび/またはアンチモンドープ酸化錫を、所望に分散剤を用いて予め混合し、これに所望により可塑剤または接着調整剤を添加した樹脂組成物を溶融混練した後、製膜する方法。

(C法) 有機溶媒中に錫ドープ酸化インジウムおよび/またはアンチモンドープ酸化錫を分散剤により分散させた分散液を、所望により可塑剤を含有させた接着性樹脂に添加し溶融混練した後、製膜する方法。

【0059】上記方法における混合または溶融混練は、一般に塗料の分散や配合に用いられる、サンドミル、ボールミル、ホモジナイザー、アトライター、高速回転攪拌装置、超音波分散機等の装置にて行うことができる。溶融混練した後、例えば、押出し法、カレンダー法、プレス法、キャスト法、インフレーション法等によりシート状に製膜して成形し、これを中間膜とすればよい。なかでも、2軸同方向の押出し機を用いて押出し法により製膜することが好ましい。

【0060】本発明に係る中間膜の製造方法としては、なかでも錫ドープ酸化インジウムおよび/またはアンチモンドープ酸化錫粒子の樹脂膜中への分散をより均一に行うことの出来るC法が好ましい。A法やB法では、樹脂組成物の溶融混練時に錫ドープ酸化インジウム粒子および/またはアンチモンドープ酸化錫粒子が再凝集を起こして、得られる中間膜や合わせガラスのヘイズ(曇り)が悪化することがある。

【0061】上記C法において、錫ドープ酸化インジウム粒子および/またはアンチモンドープ酸化錫を分散させる媒体としては有機溶媒が好ましく、なかでも上記接着性樹脂または分散剤と相溶性のよい有機溶媒が好まし

い。特に、本発明に係る中間膜に用いられる可塑剤、またはそれと同種の可塑剤等がより好ましい。

【0062】分散媒中への錫ドープ酸化インジウムおよび/またはアンチモンドープ酸化錫粒子の添加分散方法としては、上記有機溶媒の所定量の全量に対して錫ドープ酸化インジウムおよび/またはアンチモンドープ酸化錫粒子の所定量の全量を添加し分散させる方法を探っても良いし、また、上記有機溶媒の所定量の一部に対して錫ドープ酸化インジウムおよび/またはアンチモンドープ酸化錫の所定量の全量を添加し分散させて、先ず錫ドープ酸化インジウムおよび/またはアンチモンドープ酸化錫の分散媒マスターバッチを作製し、これを上記有機溶媒の所定量の残量と均一に混合する方法を探っても良い。

【0063】また、錫ドープ酸化インジウムおよび/またはアンチモンドープ酸化錫の平均粒子径が0を超えて約80nm程度以下となるようにする方法としては、予め平均粒子径が上記範囲の錫ドープ酸化インジウムおよび/またはアンチモンドープ酸化錫を上記有機溶媒中に添加し分散させる方法を探っても良いし、また、先ず錫ドープ酸化インジウムおよび/またはアンチモンドープ酸化錫を上記有機溶媒に添加し分散させた後、例えばボールミルや擂塊機等の粉碎混合機を用いて、錫ドープ酸化インジウムおよび/またはアンチモンドープ酸化錫の粒子径を上記の範囲とする方法を探っても良い。

【0064】また、本発明に係る中間膜には、本発明の課題達成を阻害しない範囲で所望により、紫外線吸収剤、光安定剤、酸化防止剤、例えばラウリル硫酸ナトリウムやアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム等の界面活性剤、着色剤等の、合わせガラス用中間膜に一般的に用いられている各種の添加剤の1種もしくは2種以上が含有されていても良い。これら添加剤を配合する場合は、上記中間膜の製造工程のいずれかの工程において添加すればよい。

【0065】紫外線吸収剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、ベンゾトリアゾール系のものが好ましく、具体的には、例えばチバスペシャルティケミカルズ株式会社製の商品名「チヌビンP」、「チヌビン320」、「チヌビン326」、「チヌビン328」等が挙げられる。これらの紫外線吸収剤は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0066】光安定剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、ヒンダードアミン系のものが好ましく、具体的には、例えば旭電化工業株式会社製の商品名「アデカスタブルA-57」等が挙げられる。これらの光安定剤は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0067】酸化防止剤(老化防止剤)としては、特に限定されるものではないが、例えば、フェノール系のものが好ましく、具体的には、例えば住友化学工業株式会

社製の商品名「スミライザー BHT」やチバススペシャルティケミカルズ株式会社製の商品名「イルガノックス 1010」等が挙げられる。これらの酸化防止剤（老化防止剤）は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0068】界面活性剤としては、特に限定されるものではないが、例えば、ラウリル硫酸ナトリウムやアルキルベンゼンスルホン酸ナトリウム等が挙げられる。これらの界面活性剤は、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。

【0069】本発明に係る中間膜は、単層で用いられても良いし、2枚以上が積層された状態で用いられても良い。

【0070】本発明に係る中間膜の全体の平均膜厚は、特に限定されるものではないが、合わせガラスとして最小限必要な耐貫通性や衝撃吸収性、耐候性等を考慮すると、実用的には、通常の合わせガラス用中間膜における平均膜厚と同様に約 0.2～1.6 mm 程度の範囲であることが好ましく、より好ましくは約 0.3～0.8 mm 程度の範囲である。

【0071】本発明に係る合わせガラスは、少なくとも一対のガラス間に、上述した本発明に係る中間膜を介在させ、一体化させて成る。ただし、耐貫通性の向上等のために、所望により本発明の中間膜およびそれ以外の中間膜を積層して使用してもよい。

【0072】上記ガラスの種類としては、特に限定されるものではなく、一般に使用されている透明板ガラスが使用できる。具体的には、例えば、フロート板ガラス、磨き板ガラス、型板ガラス、網入り板ガラス、線入り板ガラスもしくは着色された板ガラス等の各種無機ガラス、またはポリカーボネート板もしくはポリメチルメタクリレート板等の有機ガラスが挙げられる。これらのガラスは、単独で用いられても良いし、2種類以上が併用されても良い。また、ガラスの厚みは、用途によって適宜選択されれば良く、特に限定されるものではない。

【0073】本発明に係る合わせガラスに用いられるガラスとしては、900 nm～1300 nm の全波長域における透過率が約 65% 以下であるような熱線吸収ガラスが好ましい。かかる熱線吸収ガラスは、さらに波長 380～780 nm での可視光透過率が 75% 以上であるものが好ましい。これは、錫ドーパ酸化インジウムまたはアンチモンドーパ酸化錫の赤外線カット性が 1300 nm より長波長側で大きく、900 nm～1300 nm の領域では比較的小さい。よって、本発明の中間膜を上記熱線吸収ガラスと合わせることで、クリアガラスと合わせる場合と比べて、同じ可視光線透過率に対しても日射透過率を低くでき、つまり日射カット率を上げることができる。熱線吸収ガラスとしては、グリーンガラスが好ましい。グリーンガラスとしては、公知のものを

間膜を挟み込む 1 対のガラスのうち、両側に用いてもよいし、片側のみに用いてもよい。

【0074】本発明に係る合わせガラスの製造方法は、特に限定されず、通常の合わせガラスの場合と同様の製造方法で良く、例えば、二枚の透明なガラス板の間に、本発明の中間膜を挟んで介在させ、これを例えばゴムバッグのような真空バッグに入れ、減圧吸引しながら約 70～110℃ 程度の温度で予備接着し、次いで、オートクレーブもしくはプレスを用いて、約 120～150℃ 程度の温度で、約 1～1.5 MPa（約 10～15 kg/cm²）の圧力で本接着を行い、一体化させることにより所望の合わせガラスを得ることができる。

【0075】本発明に係る合わせガラスの好ましい態様としては、波長 380～780 nm の光線に対する可視光透過率（Tv）が 65% 以上であり、波長 300～2500 nm の光線に対する日射透過率（Ts）が前記可視光透過率（Tv）の 80% 以下であって、ヘイズ（H）〔曇価〕が 1.0% 以下である合わせガラスである。

【0076】本発明に係る合わせガラスは、さらに周波数 10～2000 MHz の電磁波に対する電磁波シールド性（ΔdB）が 10 dB 以下であることが好ましい。

【0077】本発明に係る合わせガラスの他の好ましい態様としては、波長 380～780 nm での可視光透過率（Tv）が 75% 以上、300～2500 nm での日射透過率（Ts）が前記可視光透過率（Tv）の 80% 以下、ヘイズ（H）が 1.0% 以下、10～2000 MHz での電磁波シールド性能（ΔdB）が 10 dB 以下、パンメル（P）が 3～7 程度である合わせガラスが挙げられる。

【0078】ここで言う可視光透過率（Tv）、日射透過率（Ts）、ヘイズ（H）および電磁波シールド性（ΔdB）とは、それぞれ以下の方法で測定された可視光透過率（Tv）、日射透過率（Ts）、ヘイズ（H）および電磁波シールド性（ΔdB）を意味する。

【0079】〔可視光透過率（Tv）の測定方法〕自記分光光度計（商品名「U4000」、日立製作所株式会社製）を使用し、JIS R-3106（1998）

「板ガラス類の透過率・反射率・放射率・日射熱取得率の試験方法」に準拠して、波長 380～780 nm の光線に対する合わせガラスの可視光透過率（Tv）を測定する。上記 Tv が約 65% 未満であると、合わせガラスの透明性が小さいので、実使用上好ましくない。

【0080】〔日射透過率（Ts）の測定方法〕自記分光光度計「U4000」を使用し、JIS R-3106（1998）に準拠して、波長 300～2500 nm の光線に対する合わせガラスの日射透過率（Ts）を測定する。上記 Ts が前記可視光透過率（Tv）の約 80% を超えると、合わせガラスの遮熱性が充分でない。

【0081】〔ヘイズ（曇価）の測定方法〕積分式濁度

計（東京電色社製）を使用し、JIS K-6714「航空機用メタクリル樹脂板」に準拠して、波長340～1800nmの光線に対する合わせガラスのヘイズ（H）を測定する。上記Hが約1.0%を超えると、合わせガラスの透明性が小さいので、実使用上好ましくない。

【0082】〔電磁波シールド性（ ΔdB ）の測定方法〕KEC法（電磁波シールド効果試験法）により、周波数10～2000MHzの電磁波に対する反射損失値（dB）を合わせガラスおよび通常のフロート板ガラス（厚み3mm）のそれぞれについて測定し、両者の差の最大値（ ΔdB_{max} ）を電磁波シールド性（ ΔdB ）とする。上記 ΔdB が約10dBを超えると、電磁波透過性が不充分となる。

【0083】〔パンメル値の測定方法〕 -18 ± 0.6 ℃の温度に16時間放置して調整した合わせガラスを頭部が0.45kgのハンマーで叩いて、ガラスの粒子径が6mm以下になるまで粉碎した。次いで、ガラスが部分剥離した後の中間膜の露出度を予めグレード付けした。限度見本で判定し、その結果を下記表1に示す判定基準に従ってパンメル値として表した。上記パンメル値

【0084】

〔表1〕

中間膜の露出度（面積%）	パンメル値
100	0
90	1
85	2
60	3
40	4
20	5
10	6
5	7
2以下	8

〔装置、測定条件〕

透過型電子顕微鏡

観察装置：透過型電子顕微鏡 日立製作所株式会社製 H-7100FA型

加速電圧：100kV

切片作製装置：ウルトラミクロトーム ライカ株式会社製 EM-ULTRACUT・S

:FC-S型 凍結切削システムライカ株式会社製

REICHERT-NISSEI-FCS

ナイフ :DIATOME株式会社製 DIATOME ULTRA CRYO DRY

【0088】（3）合わせガラス特性

（a）光学特性

自記分光光度計（商品名「U4000」、日立製作所株式会社製）を使用して合わせガラスの300～2500nmの透過率を測定し、JIS Z 8722およびJ

【0085】

【実施例】本発明をさらに詳しく説明するため以下に実施例を挙げるが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。なお、実施例において、ITOとは錫ドープ酸化インジウムを表し、3GOとはトリエチレングリコールジ2-エチルヘキサノエートを表す。

【0086】実施例は以下の方法で評価した。

（1）溶液中のITO粒度分布

日機装株式会社製マイクロトラックUPA粒度分析計にて3GO溶液中におけるITO粒子の粒度分布測定を行った。

【0087】（2）ITO微粒子の膜中分布状態

中間膜の超薄片作製後、以下の透過型電子顕微鏡（TEM）を使用して、以下の測定条件でITO微粒子の分散状態を撮影、観察した。尚、撮影は3 $\mu m \times 4 \mu m$ の範囲を $\times 20,000$ 倍で撮影し、写真の焼き付けで3倍に引き伸ばした。ITO微粒子の粒径は、上記撮影により得られた写真中のITO微粒子の最も長い径とした。また、上記撮影範囲3 $\mu m \times 4 \mu m$ 中の全ITO微粒子の粒子径を測定し、体積換算平均により、平均粒子径を求めた。更に上記撮影範囲中に存在する粒子径100nm以上の微粒子数を求め、撮影面積12 μm^2 で除することにより、1 μm^2 当たりの個数を算出した。

IS R 3106（1998）によって380～780nmの可視光透過率 T_v 、300～2500nmの日射透過率 T_s を求めた。

（b）ヘイズ（H）

JIS K 6714に準拠して測定した。

(c) 電磁波透過性

KEC法測定（電磁波シールド効果試験）によって、10～2000MHzの範囲の反射損失値（dB）を通常の板厚2.5mmのフロートガラス単板と比較し、上記周波数での差の最大値（ ΔdB_{max} ）を ΔdB として記載した。

【0089】(d) パンメル値

中間膜のガラスに対する接着性はパンメル値で評価する。その試験方法の詳細は次の通りである。パンメル値が大きいほどガラスとの接着力も大きく、小さいと接着力は小さい。合わせガラスを $-18 \pm 0.6^\circ\text{C}$ の温度に16時間放置して調整し、これを頭部が0.45kgのハンマーで打ってガラスの粒径が6mm以下になるまで粉砕した。ガラスが部分剥離した後の膜の露出度をあらかじめグレード付けした限度見本で判定し、その結果を表2に従いパンメル値として表した。

【表2】

中間膜の露出度（面積%）	パンメル値
100	0
90	1
85	2
60	3
40	4
20	5
10	6
5	7
2以下	8

【0090】【実施例1】

(1) ポリビニルブチラルの合成

純水2890gに、平均重合度1700、鹼化度99.2モル%のポリビニルアルコール275gを加えて加熱溶解した。反応系を 15°C に温度調節し、35重量%の塩酸201gとn-ブチルアルデヒド157gを加え、この温度を保持して反応物を析出させた。その後、反応系を 60°C で3時間保持して反応を完了させ、過剰の水で洗浄して未反応のn-ブチルアルデヒドを洗い流し、塩酸触媒を汎用な中和剤である水酸化ナトリウム水溶液で中和し、さらに、過剰の水で2時間水洗および乾燥を経て、白色粉末状のポリビニルブチラル樹脂を得た。この樹脂の平均ブチラル化度は68.5モル%であった。

【0091】(2) ITO分散可塑剤の作製

3GO40重量部に対し、ITO粉末0.3重量部仕込み、分散剤としてポリリン酸エステル塩を用い、水平型のマイクロビーズミルにて、3GO中にITO微粒子を分散させた。その後、当該溶液にアセチルアセトン0.1重量部を撹拌下で添加し、ITO分散可塑剤を作製した。溶液中のITO微粒子の平均粒径は35nmであった。

【0092】(3) 合わせガラス用中間膜の製造

上記で得られたポリビニルブチラル樹脂100重量部に対し、上記ITO分散可塑剤を40重量部、さらに全系に対してマグネシウム含有量が60ppmとなるよう2-エチル酪酸マグネシウムを適量添加し、ミキシングロールで十分に溶融混練した後、プレス成形機を用いて 150°C で30分間プレス成形し、平均膜厚0.76mmの中間膜を得た。膜中のITO微粒子の平均粒径は56nmであり、粒径が100nm以上の粒子は観察されなかった。

【0093】(4) 合わせガラスの製造

上記で得られた合わせガラス用中間膜を、その両端から透明なフロートガラス（縦30cm×横30cm×厚さ2.5mm）で挟み込み、これをゴムバック内に入れ、2.7kPa（20torr）の真空度で20分間脱気した後、脱気したままオープンに移し、さらに 90°C で30分間保持しつつ真空プレスした。このようにして予備圧着された合わせガラスをオートクレーブ中で 135°C 、圧力1.2MPa（ $12\text{kg}/\text{cm}^2$ ）の条件で20分間圧着を行い、合わせガラスを得た。得られた合わせガラスを前述の方法で評価した結果、可視光透過率（Tv）87.3%、日射透過率（Ts）63.2%、ヘイズ（H）0.5%、電磁波透過性（ ΔdB ）3、パンメル（P）5であった。また可視光透過率85%、日射透過率70%、900～1300nm域での最低分光透過率が52%である厚さ2.5mmのグリーンガラスを使用して、上記同様合わせガラスを作製し、評価した結果、可視光透過率（Tv）76.7%、日射透過率（Ts）43.6%、ヘイズ（H）0.5%であった。

【0094】【実施例2～10】アセチルアセトンの代わりに、表3～8に示した化合物を添加しITO分散可塑剤を作製したこと以外は実施例1と同様の方法で製膜、評価を行った。実施例7～10においては、キレート試薬とカルボン酸化合物を各0.1重量部ずつ添加した。

【0095】【実施例11】合わせガラス用中間膜の製造において、2軸同方向の押し出しのプラストミルにて製膜したこと以外は、実施例8と同様の方法で製膜、評価を行った。

【0096】【実施例12～14】合わせガラス用中間膜の製造において、2-エチル酪酸マグネシウムの代わりに、表に示した金属塩を用いたこと以外は実施例8と同様の方法で製膜、評価を行った。

【0097】【実施例15～18】キレート試薬および/またはカルボン酸化合物を、樹脂との混練り前のITO微粒子を分散させた可塑剤中に添加する代わりに、ミキシングロールに可塑剤、樹脂を投入する際に、同時に化合物単独で添加すること以外は、それぞれ実施例1、4、5、9と同様の方法で製膜、評価を行った。

【0098】【実施例19】可塑剤中でのITO微粒子

が凝集しており、分散が十分でないITO分散可塑性剤を用いたこと以外は、実施例18と同様の方法で製膜、評価を行った。

【0099】〔実施例20～23〕ITO粉末を可塑性剤に分散させるのに、分散剤としてポリリン酸エステル塩の代わりに、硫酸エステル塩、ポリカルボン酸塩、有機スルホン酸塩、ポリオールエステルを用いたこと以外は、実施例9と同様の方法で行った。

【0100】〔実施例24～43〕ITO部数を1.0重量部にしたこと以外は、実施例1～19と同様の方法で製膜、評価を行った。実施例42、43はともに実施例19と同様に行った。

【0101】〔実施例44〕中間膜製造におけるプレス成形の調製により平均膜厚0.4mmの中間膜を得たこと以外は、実施例32と同様の方法で製膜、評価を行った。

【0102】〔実施例45～48〕ITO部数を2.0重量部にしたこと以外は、実施例7～10と同様の方法で製膜、評価を行った。

【0103】〔比較例1〕ITOおよびアセチルアセトン20を添加しないこと以外は、実施例1と同様の方法で製膜、評価を行った。

【0104】〔比較例2〕ITO部数を0.05重量部にしたこと以外は、実施例8と同様の方法で製膜、評価を行った。

【0105】〔比較例3～5〕ITO部数を5重量部にしたこと以外は、実施例4～6と同様の方法で製膜、評価を行った。

【0106】〔比較例6〕アセチルアセトンを添加しない

いこと以外は、実施例1と同様の方法で製膜、評価を行った。

【0107】〔比較例7〕アセチルアセトンを添加する代わりに、カルボキシ変性シリコンを添加したこと以外は、実施例1と同様の方法で製膜、評価を行った。

【0108】〔比較例8〕ITO微粒子を可塑性剤中により細かく分散させたITO分散可塑性剤を用いたこと以外は、比較例6と同様の方法で製膜、評価を行った。

【0109】〔比較例9〕アセチルアセトンを添加しないこと以外は、実施例24と同様の方法で製膜、評価を行った。

【0110】〔比較例10〕ITO微粒子を可塑性剤中により細かく分散させたITO分散可塑性剤を用いたこと意

外は、比較例9と同様の方法で製膜、評価を行った。

【0111】〔比較例11〕アセチルアセトンを添加しないこと以外は、実施例45と同様の方法で製膜、評価を行った。

【0112】〔比較例12〕ITOを添加しない通常の間膜（平均厚さ0.76mm）を用い合わせガラスを作製する際用いるフロートガラスの1枚を熱線反射ガラスとし、合わせガラスを作製後、評価を行った。

【0113】〔比較例13〕ITOを添加しない通常の間膜（平均厚さ0.38mm）2枚で熱線反射PET（熱線反射コーティングされたポリエチレンテレフタレート）を挟み込み、さらに両端から透明フロートガラスで挟み合わせガラスを作成後、評価を行った。

【0114】

【表3】

NO.	ITO部数	キレート試薬	組成			添加方法	使用溶液
			カルボン酸	その他	金属塩		
実施例	1	0.3	AC	—	—	2エチル酸Mg	ITO溶液中
	2	0.3	TAA	—	—	2エチル酸Mg	ITO溶液中
	3	0.3	—	酢酸	—	2エチル酸Mg	ITO溶液中
	4	0.3	—	2エチル酸	—	2エチル酸Mg	ITO溶液中
	5	0.3	—	2エチル酸	—	2エチル酸Mg	ITO溶液中
	6	0.3	—	リノール酸	—	2エチル酸Mg	ITO溶液中
	7	0.3	AC	酢酸	—	2エチル酸Mg	ITO溶液中
	8	0.3	AC	2エチル酸	—	2エチル酸Mg	ITO溶液中
	9	0.3	AC	2エチル酸	—	2エチル酸Mg	ITO溶液中
	10	0.3	AC	リノール酸	—	2エチル酸Mg	ITO溶液中
	11	0.3	AC	2エチル酸	—	2エチル酸Mg	ITO溶液中
	12	0.3	AC	2エチル酸	—	酢酸Mg	ITO溶液中
	13	0.3	AC	2エチル酸	—	酢酸K / 2エチル酸Mg	ITO溶液中
	14	0.3	AC	2エチル酸	—	酢酸Mg / 2エチル酸Mg	ITO溶液中
	15	0.3	AC	—	—	2エチル酸Mg	湿練り時
	16	0.3	—	2エチル酸	—	2エチル酸Mg	湿練り時
	17	0.3	—	2エチル酸	—	2エチル酸Mg	湿練り時
	18	0.3	AC	2エチル酸	—	2エチル酸Mg	湿練り時
	19	0.3	AC	2エチル酸	—	2エチル酸Mg	湿練り時
	20	0.3	AC	2エチル酸	—	2エチル酸Mg	湿練り時
	21	0.3	AC	2エチル酸	—	2エチル酸Mg	ITO溶液中
	22	0.3	AC	2エチル酸	—	2エチル酸Mg	ITO溶液中
	23	0.3	AC	2エチル酸	—	2エチル酸Mg	ITO溶液中

表中、ACはアセチルアセトンを、TAAはトリフルオロアセチルアセトンを、Kはカリウムを、Mgはマグネシウムを表す。

【0115】

【表4】

実施例	NO.	膜中の 平均粒径	100nm以上 の粒子数	結果						ΔdB	A' (%)		備考
				クリアガラス合わせ			熱吸ガラス合わせ				値	判定	
				可視光 透過率	日射 透過率	ヘイズ	可視光 透過率	日射 透過率	ヘイズ				
	1	56nm	0	87.6	63.2	0.5	76.2	43.6	0.5	3	5	○	2軸両方向押し出し
	2	58nm	0.1	87.6	63.6	0.5	76.1	44	0.6	3	5	○	
	3	58nm	0.1	87.2	63.3	0.5	75.8	43.7	0.5	3	5	○	
	4	55nm	0	87.7	63.4	0.5	76.3	43.8	0.5	3	5	○	
	5	55nm	0	87.6	63.5	0.5	76.2	43.9	0.5	3	5	○	
	6	56nm	0	87.5	63.2	0.5	76.1	43.6	0.5	3	5	○	
	7	58nm	0	87.3	63.8	0.5	75.9	44.2	0.5	3	5	○	
	8	47nm	0	87.2	63.4	0.4	75.6	43.8	0.4	3	5	○	
	9	46nm	0	87.6	63.3	0.4	76.2	43.7	0.4	3	5	○	
	10	50nm	0	87.6	62.8	0.4	76.2	43.2	0.4	3	5	○	
	11	44nm	0	87.5	62.9	0.4	76.1	43.3	0.4	3	5	○	
	12	53nm	0	87.4	63.6	0.5	76	44	0.5	3	5	○	
	13	52nm	0	87.7	63.5	0.5	76.3	43.9	0.5	3	5	○	
	14	54nm	0	87.3	63.2	0.5	75.9	43.6	0.5	3	5	○	
	15	60nm	0.1	87.1	62.8	0.5	75.7	43.2	0.5	3	5	○	
	16	55nm	0	87.6	62.7	0.5	76.2	43.1	0.5	3	5	○	
	17	55nm	0	87.6	63.5	0.6	76.2	43.9	0.5	3	5	○	
	18	58nm	0	87.3	63.3	0.5	75.9	43.7	0.5	3	5	○	
	19	60nm	0.1	87.4	63.2	0.5	76	43.6	0.5	3	5	○	
	20	52nm	0	87.5	63.2	0.5	76.1	43.6	0.5	3	5	○	
	21	48nm	0	87.6	63.4	0.4	76.2	43.8	0.4	3	5	○	
	22	55nm	0	87.8	62.9	0.5	76.4	43.3	0.5	3	5	○	
	23	59nm	0.1	87.8	62.8	0.5	76.4	43.2	0.5	3	5	○	

【0116】

【表5】

NO.	ITO部数	キレート試薬	組成			添加方法	使用溶液 溶液中の 平均粒径
			カルボン酸	その他	金属塩		
実施例	24	1.0	AC	—	2-エチル酸Mg	ITO溶液中	35nm
	25	1.0	TAA	—	2-エチル酸Mg	ITO溶液中	34nm
	26	1.0	—	酢酸	2-エチル酸Mg	ITO溶液中	39nm
	27	1.0	—	2-エチル酸	2-エチル酸Mg	ITO溶液中	31nm
	28	1.0	—	2-エチル酸	2-エチル酸Mg	ITO溶液中	31nm
	29	1.0	—	リノール酸	2-エチル酸Mg	ITO溶液中	35nm
	30	1.0	AC	酢酸	2-エチル酸Mg	ITO溶液中	34nm
	31	1.0	AC	2-エチル酸	2-エチル酸Mg	ITO溶液中	31nm
	32	1.0	AC	2-エチル酸	2-エチル酸Mg	ITO溶液中	29nm
	33	1.0	AC	リノール酸	2-エチル酸Mg	ITO溶液中	35nm
	34	1.0	AC	2-エチル酸	2-エチル酸Mg	ITO溶液中	31nm
	35	1.0	AC	2-エチル酸	酢酸Mg	ITO溶液中	31nm
	36	1.0	AC	2-エチル酸	酢酸K / 2-エチル酸Mg	ITO溶液中	31nm
	37	1.0	AC	2-エチル酸	酢酸Mg / 2-エチル酸Mg	ITO溶液中	29nm
	38	1.0	AC	—	2-エチル酸Mg	湿練り時	50nm
	39	1.0	—	2-エチル酸	2-エチル酸Mg	湿練り時	50nm
	40	1.0	—	2-エチル酸	2-エチル酸Mg	湿練り時	50nm
	41	1.0	AC	2-エチル酸	2-エチル酸Mg	湿練り時	50nm
	42	1.0	AC	2-エチル酸	2-エチル酸Mg	湿練り時	150nm
	43	1.0	AC	2-エチル酸	2-エチル酸Mg	湿練り時	210nm
	44	1.0	AC	2-エチル酸	2-エチル酸Mg	ITO溶液中	31nm
	45	2.0	AC	酢酸	2-エチル酸Mg	ITO溶液中	34nm
	46	2.0	AC	2-エチル酸	2-エチル酸Mg	ITO溶液中	31nm
	47	2.0	AC	2-エチル酸	2-エチル酸Mg	ITO溶液中	29nm
	48	2.0	AC	リノール酸	2-エチル酸Mg	ITO溶液中	35nm

表中、ACはアセチルアセトン、TAAはトリフルオロアセチルアセトン、
Kはカリウム、Mgはマグネシウムを表す。

【0117】

【表6】

実施例	NO.	膜中の 平均粒径	100nm以上 の粒子数	結果						ΔdB	A ² /B		備考
				クリアガラス合わせ			熱反射ガラス合わせ				値	判定	
				可視光 透過率	日射 透過率	ヘイズ	可視光 透過率	日射 透過率	ヘイズ				
	24	61nm	0.1	83	55.8	0.8	75.1	39.5	0.8	3	5	○	
	25	83nm	0.3	83.2	56.3	0.7	75.2	39.4	0.7	3	5	○	
	26	83nm	0.2	83.1	55.2	0.8	75.8	39.8	0.8	3	5	○	
	27	80nm	0.1	82.9	55.7	0.8	75.3	39.6	0.8	3	5	○	
	28	80nm	0.1	83	55.8	0.8	75.1	39.5	0.8	3	5	○	
	29	61nm	0.2	83	55.8	0.8	75.1	39.6	0.8	3	5	○	
	30	83nm	0.3	83.6	55.3	0.8	75.5	39.8	0.8	3	5	○	
	31	53nm	0	83.3	55.1	0.5	75.4	39.3	0.5	3	5	○	
	32	61nm	0	83	55.3	0.5	75.2	39.3	0.5	3	5	○	
	33	55nm	0	83.2	56.4	0.5	75.2	39.5	0.5	3	5	○	
	34	49nm	0	83.1	55.5	0.4	75.3	39.9	0.4	3	5	○	2軸同方向押し出し
	35	58nm	0.1	83	55.8	0.6	75.1	39.5	0.6	3	5	○	
	36	67nm	0	83	55.8	0.6	75.1	39.6	0.5	3	5	○	
	37	59nm	0.1	82.8	55.2	0.8	75.3	39.4	0.6	3	5	○	
	38	65nm	0.3	83.8	55.8	0.7	75.8	39.8	0.7	3	5	○	
	39	80nm	0.1	83.1	55.3	0.8	75.8	39.1	0.8	3	5	○	
	40	80nm	0.1	83	55	0.5	75.1	39.5	0.5	3	5	○	
	41	83nm	0.2	83	54.9	0.8	75.2	39.1	0.8	3	5	○	
	42	80nm	0.1	83.2	55.2	0.8	75.8	39.7	0.8	3	5	○	
	43	75nm	0.5	83.1	55.4	0.8	75.5	39.2	0.8	3	5	○	
	44	52nm	0	86.1	60.1	0.4	75.1	38.9	0.4	3	5	○	膜厚0.4nm
	45	73nm	0.8	77.6	47.6	0.8	70.2	34.7	0.8	3	5	○	
	46	68nm	0.6	77.5	47.5	0.7	70.5	34.3	0.7	3	5	○	
	47	63nm	0.4	77.4	47.6	0.7	70.8	34.2	0.7	3	5	○	
	48	70nm	0.5	77.8	47.8	0.8	70.8	34.5	0.8	3	5	○	

【0118】

20 【表7】

比較例	NO.	ITO部数	キレート試薬	組成		金属塩	添加方法 キレート試薬 カルボン酸	使用溶液 溶液中の 平均粒径
				カルボン酸	その他			
	1	0	—	—	—	2-エチル酸Mg	ITO溶液中	—
	2	0.05	AC	2-エチル酸	—	2-エチル酸Mg	ITO溶液中	31nm
	3	5	AC	2-エチル酸	—	2-エチル酸Mg	ITO溶液中	31nm
	4	5	AC	2-エチル酸	—	2-エチル酸Mg	ITO溶液中	29nm
	5	5	AC	リノール酸	—	2-エチル酸Mg	ITO溶液中	35nm
	6	0.3	—	—	—	2-エチル酸Mg	ITO溶液中	35nm
	7	0.3	—	—	カルボキシル性シリカ	2-エチル酸Mg	ITO溶液中	37nm
	8	0.3	—	—	—	2-エチル酸Mg	ITO溶液中	28nm
	9	1.0	—	—	—	2-エチル酸Mg	ITO溶液中	32nm
	10	1.0	—	—	—	2-エチル酸Mg	ITO溶液中	21nm
	11	2.0	—	—	—	2-エチル酸Mg	ITO溶液中	32nm
	12	熱反射ガラス			—	—	—	—
	13	熱反射PET			—	—	—	—

表中、ACはアセチルアセトン、Mgはマグネシウムを、
熱反射ガラスは熱線反射ガラスを、熱反射PETは熱線反射PETを表す。

【0119】

【表8】

比較例	膜中の 平均粒径	100nm以上 の粒子数	結果						$\Delta d B$	Δn nm	
			クリアガラス合わせ			熱反射ガラス合わせ				値	判定
			可視光 透過率	日射 透過率	ヘイズ	可視光 透過率	日射 透過率	ヘイズ			
1	—	—	89	80.2	0.5	—	—	—	3	5	○
2	58nm	0	88.1	73.4	0.5	—	—	—	3	5	○
3	102nm	3	66.1	31.2	1.3	—	—	—	3	5	○
4	103nm	3	66.2	31.8	1.3	—	—	—	3	5	○
5	110nm	8	68.0	31.3	1.5	—	—	—	3	5	○
6	85nm	2	87.3	63.2	1.2	—	—	—	3	5	○
7	85nm	2	87.3	63.3	1.2	—	—	—	3	0	×
8	90nm	1	87.3	63.2	1.2	—	—	—	3	5	○
9	103nm	5	82.0	54.5	1.7	—	—	—	3	5	○
10	75nm	3	81.9	54.9	1.7	—	—	—	3	5	○
11	130nm	9	77.6	47.6	2.1	—	—	—	3	5	○
12	—	—	74.7	41.9	0.4	—	—	—	37	5	○
13	—	—	71.1	39.9	0.4	—	—	—	48	5	○

【0120】〔実施例49〕

(ポリビニルブチラール樹脂の合成) 純水 2890 g
に、平均重合度 1700、鹸化度 99、2モル%のポリ 50

ビニルアルコール 275 g を加えて加熱溶解した。反応
系を 15℃ に温度調節し、35重量%の塩酸 201 g と
n-ブチルアルデヒド 157 g とを加え、この温度を保

持して反応物を析出させた。その後、反応系を60℃で3時間保持して反応を完了させ、過剰の水で洗浄して未反応のn-ブチルアルデヒドを洗い流し、塩酸触媒を汎用な中和剤である水酸化ナトリウム水溶液で中和し、更に、過剰の水で2時間水洗および乾燥を経て、白色粉末状のポリビニルブチラール樹脂を得た。この樹脂の平均ブチラール化度は68.5モル%であった。

【0121】(分散液の調製) 分散剤として、市販のリン酸エステル塩を可塑剤溶液中で0.5重量%となるよう用いた、ITO粒子5重量%を含有する3GO溶液に、2-エチルヘキサン酸をITO100重量部に対して10重量部加え、よく攪拌した。得られた3GO溶液中のITO粒子の加熱安定性評価を下記(1)の方法で評価し、結果を表9に示した。

【0122】(合わせガラス用中間膜および合わせガラスの作製) 上記で得られたポリビニルブチラール樹脂100重量部に、得られた3GO溶液41重量部を加えミキシングロールに供給し、混練して得られた混練物をプレス成形機にて150℃で30分間プレス成形し、厚さ0.8mmの中間膜を得た。この中間膜を、2.4mm厚のフロート板ガラス2枚の間に挟み込み、ロール法で

		可視光透過率 (Tv)	日射透過率 (Ts)	ヘイズ (H)	平均粒径 (nm)	
					常温	加熱後
実施例	49	78	48	0.6	25	27
比較例	14	78	48	1.3	47	凝集・沈降

【0126】〔実施例50〕

(1) ポリビニルアセタール樹脂の合成

攪拌装置を備えた反応器に、イオン交換水2890g、平均重合度1700、酸化度99.2モル%のポリビニルアルコール275gを投入し、攪拌しながら加熱溶解した。次に、この溶液を15℃に温度調節した後、触媒として35重量%の塩酸201gおよびアルデヒドとしてn-ブチルアルデヒド157gを加え、この温度を保持した状態で反応物を析出させた。次いで、反応系の液温を60℃に昇温し、3時間保持して反応を完了させた。その後、過剰の水で洗浄して未反応のn-ブチルアルデヒドを洗い流し、中和剤として水酸化ナトリウム水溶液を加えて塩酸触媒を中和し、さらに、過剰の水で2時間水洗した後、乾燥を行って、白色粉末状のポリビニルブチラール樹脂を得た。得られたポリビニルブチラール樹脂の平均ブチラール化度は68.5モル%であった。

【0127】(2) 錫ドープ酸化インジウム (ITO) の可塑剤分散液の作製

可塑剤としてトリエチレングリコールジ2-エチルヘキサノエート(3GO)を用い、この3GOに対し添加量が1.4重量%となるようにITOの粉末を添加し、アトライターにて10時間ITOを分散させて、ITOの3GO分散液を作製した。得られた分散液中のITOの

予備接着した。ついで140℃のオートクレーブで1.2MPaの圧力で圧着し合わせガラスを得た。得られた合わせガラスの性能を下記(2)、(3)の方法で評価し、結果を表9に示した。

【0123】(1) 粒度分布測定

日機装株式会社製マイクロトラックUPA粒度分析計にて、3GO溶液中におけるITO粒子の粒度分布測定を行った。まず常温で測定し、次に3GO溶液を200℃まで加熱した後、常温まで戻して測定を行った。

(2) 光学特性

前記と同一の方法で、380~780nmの可視光透過率(Tv)、300~2500nmの日射透過率(Ts)を評価した。

(3) ヘイズ(H)

JIS K 6714に準拠して測定した。

【0124】〔比較例14〕2-エチルヘキサン酸を用いなかったこと以外は、実施例49と同様の方法で製膜、評価を行った。結果を表9に示した。

【0125】

【表9】

粒子径は最小粒子径11nmであり、最大粒子径60nmであり、重量換算平均粒子径は20nmであった。なお、ITOの粒子径は、光散乱測定装置(商品名「DLS-6000AL」、大塚電子株式会社製)を使用し、Arレーザーを光源として、動的光散乱法により測定した。

【0128】(3) 合わせガラス用中間膜の製造

(1)で得られたポリビニルブチラール樹脂100重量部に対し、(2)で得られたITOの3GO分散液40重量部を添加混合し、ミキシングロールで十分に熔融混練した後、プレス成形機を用いて150℃で30分間プレス成形を行って、平均膜厚0.76mmの合わせガラス用中間膜を製造した。

【0129】(4) 合わせガラスの製造

(3)で得られた中間膜を300mm×300mmに裁断して、2枚のフロート板ガラス(縦300mm×横300mm×厚み3mm)間に挟着し、この挟着物を真空バッグ(ゴムバッグ)に入れて真空度2.7kPa(20Torr)で20分間保持して脱気した後、真空にしたままの状態で90℃のオープン内に入れ、30分間保持して予備接着を行った。次いで、予備接着された挟着物を真空バッグから取り出し、オートクレーブ中で温度150℃、圧力1.3MPa(13kg/cm²)の条件で本接着を行って、合わせガラスを製造した。

【0130】〔実施例51〕ITOの可塑剤分散液の作製において、ITOの粒子径を最小粒子径15nm、最大粒子径80nmおよび重量換算平均粒子径30nmとしたこと以外は実施例50の場合と同様にして、合わせガラス用中間膜および合わせガラスを製造した。

【0131】〔実施例52〕ITOの可塑剤分散液の作製において、最小粒子径13nm、最大粒子径75nmおよび重量換算平均粒子径25nmのITOを3GO

(可塑剤)に対し添加量が2.5重量%となるように添加したこと以外は実施例50の場合と同様にして、合わせガラス用中間膜および合わせガラスを製造した。

【0132】〔実施例53〕ITOの可塑剤分散液の作製において、ITOのアトライターによる分散時間を5時間として、ITOの粒子径を最小粒子径30nm、最大粒子径100nmおよび重量換算平均粒子径50nmとしたこと以外は実施例50の場合と同様にして、合わせガラス用中間膜および合わせガラスを製造した。

【0133】〔比較例15〕合わせガラス用中間膜の製造において、予めITOの可塑剤分散液を作製すること

なく、中間膜中のITOの添加量が0.4重量%となるようにポリビニルブチラル樹脂に対しITOを直接添加し分散させたこと以外は実施例50の場合と同様にして、合わせガラス用中間膜および合わせガラスを製造した。得られた中間膜中のITOの粒子径を透過式電子顕微鏡により直接観察したところ、最小粒子径10nm、最大粒子径30nmおよび個数平均粒子径15nmであった。

【0134】実施例50～実施例53、および、比較例15で得られた5種類の合わせガラスの性能〔①波長380～780nmの光線に対する可視光透過率(Tv)、②波長300～2500nmの光線に対する日射透過率(Ts)、③波長340～1800nmの光線に対するヘイズ(H)〔曇価〕、④周波数10～2000MHzの電磁波に対する電磁波シールド性(ΔdB)〕を前記測定方法により測定した。その結果は表10に示すとおりであった。

【0135】

〔表10〕

			実 施 例				比 較 例
			50	51	52	53	15
合 わ せ ガ ラ ス 用 中 間 膜	ITO の 添 加 方 法	可塑剤分散液	○	○	○	○	
		PVBに対し 直接添加					○
	ITO の 粒 子 径 (nm)	最小粒子径	11	15	13	30	10
		最大粒子径	60	80	75	100	30
		平均粒子径	20	30	25	50	15
合 わ せ ガ ラ ス の 性 能	可視光透過率(Tv:%)		85	85	83	84	81
	日射透過率(Ts:%)		59	59	55	59	58
	ヘイズ(曇価:%)		0.4	0.6	0.6	1.0	3.5
	電磁波シールド 性 (ΔdB: dB)	電界	1	1	1	1	1
		磁界	1	1	1	1	1

【0136】〔実施例54〕

(1) ポリビニルブチラル樹脂の合成

純水2890gに、平均重合度1700、鹼化度99.2モル%のポリビニルアセタール275gを加えて加熱溶解した。次に、この溶液反応系を15℃に温度調節し、35重量%の塩酸201gとn-ブチルアルデヒド157gとを加え、この温度を保持した状態で反応物を析出させた。その後、反応系の液温を60℃で3時間保持して反応を完了させ、過剰の水で洗浄して未反応のn-ブチルアルデヒドを洗い流し、塩酸触媒を水酸化ナトリウム水溶液で中和し、さらに、過剰の水で2時間水洗した後、乾燥を行って、白色粉末状のポリビニルブチラル樹脂を得た。得られたポリビニルブチラル樹脂の

ブチラル化度は68.5モル%であった。

【0137】(2) 添加剤分散液の調製

3GOに10重量%となるように錫ドーブ酸化インジウム粉末を仕込み、同時に分散剤として、平均重合度1700、鹼化度99.2モル%のポリビニルアセタールから合成されたブチラル化度65.3モル%のポリビニルブチラル樹脂粉末を、錫ドーブ酸化インジウム100重量部に対し、50重量部となるようアトライターに仕込み、10時間分散させて添加剤分散液を調製した。

【0138】(3) 中間膜の製造

上記で得られたポリビニルブチラル樹脂100重量部に対し、錫ドーブ酸化インジウム1.0重量部を分散させた3GOを39重量部、酢酸マグネシウム20ppm

および 2-エチル酪酸マグネシウム 40 ppm を添加し、ミキシングロールで十分に溶融混練した後、プレス成形機を用いて 150℃ で 30 分間プレス成形し、膜厚 0.76 mm の中間膜を得た。

【0139】(4) 合わせガラスの製造

上記で得られた中間膜を、その両側から透明なフロートガラス (縦 30 cm × 横 30 cm × 厚さ 3 mm) で挟み込み、これをゴムバック内に入れ、2.7 kPa の真空度で 20 分間脱気した後、脱気したままの状態でオーブンに移し、さらに 90℃ で 30 分間保持して真空プレスした。このようにして予備圧着された合わせガラスを、オートクレーブ内で 135℃、圧力 1.2 MPa の条件で 20 分間加熱加圧して本接着を行い、合わせガラスを得た。

【0140】(5) 評価

(4) で得られた合わせガラスの性能のうち、光学特性、ヘイズ、電磁波透過性、パンメル値については前記記載の方法で評価した。その結果は表 11 に示すとおりであった。

【0141】〔耐湿試験後剥離〕合わせガラスを 80℃、相対湿度 95% の雰囲気下に 2 週間放置した後、取り出して直ちに、合わせガラス端部の剥離状態を観察した。その結果は表 11 に示すとおりであった。

【0142】〔実施例 55〕中間膜の製造において、錫ドープ酸化インジウム 1.0 重量部の代わりに、アンチモンドープ酸化錫 1.0 重量部を用いたこと以外は実施例 54 と同様にして合わせガラスを得た。

【0143】〔実施例 56〕中間膜の製造において、錫ドープ酸化インジウムの添加量を 1.6 重量部としたこと以外は実施例 54 と同様にして合わせガラスを得た。

【0144】〔実施例 57〕中間膜の製造において、錫ドープ酸化インジウムの添加量を 2.8 重量部としたこ

と以外は実施例 54 と同様にして合わせガラスを得た。

【0145】〔実施例 58〕添加剤分散液の調製において、錫ドープ酸化インジウム 100 重量部に対し、分散剤として、ポリビニルブチラール樹脂粉末 50 重量部の代わりに、カルボキシ変性シリコンオイル 10 重量部を用いたこと以外は実施例 54 と同様にして合わせガラスを得た。

【0146】〔比較例 16〕中間膜の製造において、錫ドープ酸化インジウムを添加しないこと以外は、実施例 54 と同様にして合わせガラスを得た。

【0147】〔比較例 17〕実施例 54 において、錫ドープ酸化インジウムを添加せずに中間膜を製造し、透明なフロートガラスの代わりに、錫ドープ酸化インジウムを蒸着したガラスを用いて合わせガラスを得た。

【0148】〔比較例 18〕実施例 54 において、錫ドープ酸化インジウムを添加せずに膜厚 0.38 mm の中間膜を製造し、この中間膜 2 枚の間に錫ドープ酸化インジウムを蒸着した膜厚 50 μm のポリエステルフィルムを挟着したものをを用いて合わせガラスを得た。

【0149】〔比較例 19〕中間膜の製造において、錫ドープ酸化インジウムの添加量を 0.03 重量部としたこと以外は実施例 54 と同様にして合わせガラスを得た。

【0150】〔比較例 20〕中間膜の製造において、錫ドープ酸化インジウムの添加量を 3.6 重量部としたこと以外は実施例 54 と同様にして合わせガラスを得た。

【0151】実施例 54～58、および、比較例 16～20 で得られた合わせガラスの性能を実施例 54 の場合と同様にして評価した。その結果は表 11 に示すとおりであった。

【0152】

〔表 11〕

		T _v	T _s	H	ΔdB _{max}		パンメル	耐湿試験後剥離
					電界	磁界		
実施例	54	83	55	0.8	1	1	4	無
	55	83	57	0.8	1	1	4	無
	56	80	48	0.6	1	1	4	無
	57	76	45	0.9	1	1	4	無
	58	83	55	0.8	1	1	4	無
比較例	16	89	80	0.4	1	1	4	無
	17	80	48	0.7	50	20	1	有
	18	80	48	0.7	50	20	1	PET/膜間剥離
	19	88	74	0.6	1	1	4	無
	20	70	36	2.0	1	1	4	無

【0153】

〔発明の効果〕本発明は、優れた赤外線 (熱線) カット機能を有する錫ドープ酸化インジウムまたはアンチモンドープ酸化錫を含むので、優れた遮熱性を有する中間膜を提供できる。また、錫ドープ酸化インジウムまたはアンチモンドープ酸化錫の平均粒子径が特定の範囲の粒子

を添加分散させることによって、優れた遮熱性と透明性を発現する合わせガラスを得るに適する中間膜を提供できる。さらに、ガラスと中間膜との適正な接着力、耐貫通性、衝撃吸収性、耐候性等の合わせガラスとして必要な基本性能にも優れる合わせガラスを得るに適する中間膜を提供できる。

【0154】本発明の中間膜は、複雑な多層コーティングや保護膜を要さないので、電磁波透過性と透明性に優れる合わせガラスを得るに適すると共に、安価でもある。

【0155】本発明の合わせガラスは、上記本発明の中間膜を用いて作製されるので、優れた遮熱性と電磁波透過性を発現し、且つ、透明性、ガラスと中間膜との適正な接着力、耐貫通性、衝撃吸収性、耐候性等の合わせガラスとして必要な基本性能にも優れる。また、さらに、吸湿による白化が起こりにくい。

【0156】特に、波長380～780nmの光線に対する可視光透過率(Tv)を特定値以上とし、波長300～2500nmの光線に対する日射透過率(Ts)とヘイズ(H)および周波数10～2000MHzの電磁波に対する電磁波シールド性(ΔdB)を特定値以下とすることにより、上記遮熱性、透明性および電磁波透過性は著しく優れたものとなる。

【0157】したがって、本発明の合わせガラスは、自動車のフロントガラス用やサイドガラス用あるいは建築物の窓ガラス用等として好適に用いられる。

フロントページの続き

(72)発明者 松原 初
滋賀県甲賀郡水口町泉1259 積水化学工業
株式会社内

Fターム(参考) 4G061 AA04 AA21 AA29 BA01 BA02
CB03 CB18 CD02 CD03 CD12
CD19 DA38